

FUSED CARBONATE TYPE FUEL CELL AND ITS OPERATION METHOD

Patent Number: JP63170865
Publication date: 1988-07-14
Inventor(s): KAHARA TOSHIKI; others: 06
Applicant(s): HITACHI LTD
Requested Patent: ☐ JP63170865
Application Number: JP19870001624 19870109
Priority Number(s):
IPC Classification: H01M8/04
EC Classification:
Equivalents: JP2053479C, JP7082868B

Abstract

PURPOSE: To improve the performance of fuel cell by interrupting for a while or reducing the concentration of at least a kind of reaction gases to be supplied so as to vary the electrode potential.

CONSTITUTION: Detecting the pressure of each block by a voltage detector 2, provided that any block voltage is lower than a set value, an anode gas switch lever 4 turns over from hydrogen-rich gas to nitrogen by the indication of a controller 3 and simultaneously a main load switch 7 is cut to turn on a load circuit switch 6. The fuel cell continues the power generation in a hydrogen-less state. Keeping the state for about 1-5min, the anode gas switch lever 4 actuates to send hydrogen-rich gas to the fuel cell 1. When the performance of the cell 1 is recovered, the load circuit switch 6 is cut and the main load switch is turned on.

Data supplied from the **esp@cenet** database - 12

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-170865

⑤ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)7月14日

H 01 M 8/04

J-7623-5H

審査請求 有 発明の数 3 (全6頁)

⑭ 発明の名称 溶融炭酸塩型燃料電池及びその運転方法

⑮ 特 願 昭62-1624

⑯ 出 願 昭62(1987)1月9日

⑰ 発 明 者 加 原 俊 樹 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

⑱ 発 明 者 竹 内 将 人 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

㉑ 発 明 者 岡 田 秀 夫 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

㉓ 発 明 者 岩 本 一 男 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

⑲ 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

㉔ 代 理 人 弁理士 小川 勝男 外2名

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

溶融炭酸塩型燃料電池及びその運転方法

2. 特許請求の範囲

1. 溶融炭酸塩を電解質にし、反応ガスとしてアノード電極側に水素富化ガスを、カソード電極側に空気と炭酸ガスの混合ガスを供給する型の溶融炭酸塩型燃料電池において、電池運転中に、電極の電位を変化させる機能を備えたことを特徴とする溶融炭酸塩型燃料電池。
2. 特許請求の範囲第1項において、燃料電池に供給する反応ガスのうちの少なくとも一種類のガスを短時間遮断するか又は濃度を小さくすることにより電極の電位を変化させることを特徴とする溶融炭酸塩型燃料電池。
3. 溶融炭酸塩を電解質にし、反応ガスとしてアノード電極側に水素富化ガスを、カソード電極側に空気と炭酸ガスの混合ガスを供給する型の単位セルを複数枚積層してなる溶融炭酸塩型燃料電池において、燃料電池の特性があらかじめ

定められた指標値の範囲を越えるとき、燃料電池に供給する反応ガスのうちの少なくとも一種類のガスを短時間遮断するか又は濃度を小さくして運転し、次に再び該反応ガスを所定量供給して発電を継続することを特徴とする溶融炭酸塩型燃料電池の運転方法。

4. 溶融炭酸塩を電解質にし、反応ガスとしてアノード電極側に水素富化ガスを、カソード電極側に空気と炭酸ガスの混合ガスを供給する型の単位セルを複数枚積層してなる溶融炭酸塩型燃料電池において、1単位セル以上からなるブロックの特性があらかじめ定められた指標値の範囲を越えるとき、該ブロックに供給する反応ガスのうちの少なくとも一種類のガスを短時間遮断するか又は濃度を小さくして運転し、次に再び該反応ガスを所定量供給して発電を継続することを特徴とする溶融炭酸塩型燃料電池の運転方法。

5. 特許請求の範囲第4項において、指標値が燃料電池の電圧、内部抵抗又は出力のいずれかで

あることを特徴とする熔融炭酸塩型燃料電池の運転方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は熔融炭酸塩を電解質とする型の燃料電池に係り、特にその燃料電池の性能を向上させるのに好適な方法を備えた熔融炭酸塩型燃料電池に関する。

〔従来の技術〕

熔融炭酸塩を電解質とする型の燃料電池は反応ガスとしてアノード側に水素富化ガスを、カソード側に空気と炭酸ガスの混合ガスを用いる。水素富化ガスは天然ガスの水素気改質で得られたガスや石炭のガス化で得られたガスなどである。熔融炭酸塩型燃料電池は一般に650℃付近の温度で運転され、運転時のセル電圧は0.8 V付近である。したがって、実際の電池ではセルを複数個直列に積層して、所定の電圧が得られるようになっている。燃料電池内では主としてジュール熱の発生によつて、温度が上昇する。したがって、燃料

電池の温度を一定に保つためには、電池を冷却する必要があり、数セルごとに冷却板が入れられている。

この熔融炭酸塩型燃料電池には、発電を開始してから定格出力に達するまでに長時間を要すること、及び長時間運転していると、燃料電池の性能が低下していくという大きな問題がある。

燃料電池の長寿命化という観点では、負荷の増大時に燃料ガス、酸化剤ガスの圧力を増大させ、負荷減少時には供給する各ガスの圧力を減少させて電気化学的劣化が生じない電圧以下に抑えることにより長寿命化を図る方法（特開昭60-10566号）、燃料電池の正・負極に供給する活物質を互いに入れ換え、電池の正・負極を交換する発電方法を一回以上行う方法（特開昭60-189177号）、カソード又はアノードに供給されるガスに電解質を含有させることにより電解質の蒸発・拡散を抑制する方法（特開昭61-24166号）等がある。

〔発明が解決しようとする問題点〕

更に、従来、熔融炭酸塩型燃料電池の性能を向

上するためには、電池温度を上昇するか、または反応ガス圧力を高くする方法が一般的に用いられていた。しかし、電池温度を上昇すると、材料の腐食が促進される、また電解質の蒸発が促進され、電池の寿命が短くなる、などの問題があつた。一方、反応ガスの圧力を高くすると電池性能は向上するが、電池の運転方法、すなわちアノード及びカソードに差圧がかからないようにガス圧力を制御しなければならない、またガスのシールに注意しなければならないという課題があつた。なお、これらの方法は、電池性能を根本的に改良するのではなく、外部因子によつて性能を高くするものであり、これらを取り除くと元の悪い性能に戻ってしまう。

本発明の目的は従来技術の欠点をなくし、燃料電池自身の性能を高め、長期間優れた性能を維持する燃料電池を提供するにある。

〔問題点を解決するための手段〕

上記目的を達成するためには、電極内の反応の場が十分に確保されることが重要である。反応の

場を形成するためには、電極内にガスと電解質がお互いに触れあう場所をより広く作ることが重要である。一般に電気浸透では電極の電位を変化させることによつて電解液を移動することができる。燃料電池のようなセルの積層体では個々の電極を一定電位に保つのは困難である。電位をかえる方法について検討したところ、反応ガスの一部を遮断するか、濃度を小さくし電池に負荷を接続すると電極の電位が急激に変化することがわかつた。また、そのときの電流値も比較的大きいほど良いことがわかつた。すなわち、アノードに供給する水素富化ガスと遮断するか濃度を小さくし、かわりにチツ素ガスを供給する、また、それとは別にカソードに供給する炭酸ガスや空気のどちらか一方を遮断するか濃度を小さくし、電池に負荷回路を接続して電流を流すことである。すなわち、本発明の内容は性能の低い電池あるいは性能の低下した電池に外部から何らかの力を作用させて電解質を移動させ電池の性能を向上させることである。

〔作用〕

例えば水素富化ガスを遮断するか濃度を小さくし、代わりにチツ素ガスをアノードに供給して負荷回路を接続すると、アノード側の抵抗が小さくなり、分極も小さくなる。一方、アノードには水素富化ガスを供給し、カソード側に供給する炭酸ガスを遮断するか濃度を小さくして負荷回路を接続すると、カソード側の抵抗が小さくなり、分極も小さくなる。この傾向は空気を遮断したときも同様であるが、炭酸ガスを遮断したときに比較すると効果は小さい。このように反応ガスの一部を遮断するか、濃度を小さくし、負荷を接続することによってアノード及びカソードの分極が小さくなる理由については明確ではないが、電位変化によって電解質が移動し、反応の場を形成することが考えられる。また、これとは別に、電極の一部溶解や還元が起こり、活性点が増加することも考えられる。

本発明の概略系統の1例を第1図に示す。第1図では燃料電池1は3ブロックに分かれている。

この操作によって、燃料電池は水素ガスが欠乏した状態で発電をする。この状態を1分から15分ほどの任意の時間保ち、次にアノードガス切換器4を作動させて、燃料電池1に水素富化ガスを送る。燃料電池1の性能が回復すると、負荷回路スイッチ6を切断し、主負荷スイッチ7を投入する。また、他の例では、燃料電池1のいずれかのブロック電圧が設定値より小さくなったとき、コントローラ3の指示によって、カソードガス切換器5を作動させ、炭酸ガスのみを燃料電池に供給させないようにして、以下上記と同じ操作をする。また、炭酸ガスにかわつて、空気のみを燃料電池に供給させないようにして、その他は前記と同じ操作をする。これらの3種のうち、いずれかの方法を用いると、燃料電池の性能が著しく向上し、再び発電装置としての性能を維持するようになる。なお、この3種のうちのいずれの操作をするかは、コントローラ3内に組入れたコンピュータによって、ブロック電圧と設定値の差などを比較して決めることができる。以上の説明ではブロックに電

これは1例として3ブロックに分けたものを記したにすぎず、本発明ではスタックのままでも、あるいは任意のブロックに分けてもさしつかえない。2は各ブロックの電圧を検知し、あらかじめ定められている値と比較する役目をする電圧検知部である。3はアノードガスやカソードガスの切換及び負荷回路の開閉を制御するコントローラである。各ブロックの電圧を電圧検知部2で検出し、そこからの指示に基づいてコントローラ3から、アノードガスの切換えやカソードガスの切換えを各々アノードガス切換器4及びカソードガス切換器5に指示する。それと同時に負荷8に回路を切換えるために負荷回路スイッチ6を接続し、主負荷スイッチ7を開放する。9は燃料電池で発電した直流を一般で使用する交流に変換するインバータである。例えばいずれかのブロック電圧が設定値より低くなったとき、コントローラ3の指示によって、アノードガス切換器4が作動し、水素富化ガスがチツ素に切りかわるとともに、主負荷スイッチ7を切断し、負荷回路スイッチ6が入れられる。

池を分割し、反応ガスの一部を遮断する例であつたが、この他にも反応ガスの一部の供給濃度を小さくしても同じ効果が得られる。また、電圧のかわりに積層電池やセルの内部抵抗、あるいは電池の出力を検出し、あらかじめ決めていた指標値の範囲をはずれるときに、コントローラから指示を出すようにすることが可能である。

〔実施例〕

以下、本発明の実施例について説明する。

実施例(1)：

アノードにNiを、カソードにNiOを多孔板にした電極を用い、電解質板としてLiA₂O₂微粉末にA₂O₂繊維を20wt%添加したマトリックスに混合炭酸塩を含浸させたものを用いた。混合炭酸塩の組成はLi₂CO₃とK₂CO₃を62mol対38molの比に混合したものである。電極の有効面積100cm²、15セル積層した内部マニホールド型の燃料電池を作つた。この燃料電池を5セルずつに5ブロックに分けて、各ブロックごとの電圧を検出するようにした。電池はマニホールドに入れ、

ヒータで650℃に熱してから発電を開始した。アノードには天然ガスの改質ガスを、カソードには空気と炭酸ガスを7対3の体積比にしたガスを供給した。電池の貯付圧力を3kg/cm²にして、電流密度150mA/cm²で発電したところ、各ブロックの値は第2図に示すように約2Vであつた。この条件で約250時間発電を続けたが、電圧の上昇は小さかつた。そこで、次にアノードに供給している水素富化ガスをチツ素に切換え、負荷回路を入れたままで約10分間燃料電池を運転した。このとき、各ブロックの電圧は著しく低下した。次にアノードガスをチツ素から水素富化ガスに切換えた。負荷は投入したままである。各ブロックの電圧は急激に高くなり、約4Vになつた。この様子を第2図に示す。第2図において、H₂の矢印を記入しているところが、上記の処置を試みた点を示している。この操作によつて電圧が著しく高くなつたが、発電を続けていると、再び電圧が徐々に低下して来た。そこで、再び同様に水素富化ガスをチツ素に切換えて同じ操作をしたところ、

急激に上昇した。第3図はその結果を示す。第3図において、矢印C₁で記したのが、上記操作をしたことを表わしている。その後、電流密度150mA/cm²で再び発電を続けていたところ、電圧が徐々に低下してきたので、再びカソードに供給する炭酸ガスを約3分間切断し、同じ操作をしたところ、電圧が再び高くなつた。この様子を第3図に矢印C₂で示す。なお、さらに電流密度150mA/cm²で発電を続け、同じ操作をくりかえした結果を矢印C₃で示す。

実施例(3)：

実施例(1)で示したと同じ燃料電池を製作し、電流密度150mA/cm²で発電した。その結果、初期の各ブロックの電圧は約2.2Vで、ほぼ同じであつた。この条件で約150時間発電を続けたのち、カソードに供給する空気を切断し、炭酸ガスのみをカソードに供給して約3分間発電を続けた。空気を切断すると、各ブロックの電圧は急激に低下した。再び発電をしたまま、カソードに空気を供給したところ、各ブロックとも電圧が約

電圧は上昇し、性能を回復することができた。この様子を矢印H₂で第2図に示す。同様に再度くりかえした点を矢印H₃で第2図に示す。このような、各ブロックの電圧、すなわち、燃料電池の性能が低下してきたとき、アノードガスを不活性なガスに切換えて、強制的に発電することによつて、燃料電池の性能を大幅に向上することができることがわかつた。

実施例(2)：

実施例(1)で示したと同じ燃料電池を製作し、電流密度150mA/cm²で発電した。その結果、初期の各ブロックの値はほぼ同じで、約2.2Vであつた。この状態で約150時間発電を続けたところ、約2.5Vまで電圧が上昇した。そこで、次に、カソード側に供給しているガス、すなわち空気と炭酸ガスのうち、炭酸ガスのみを切断して、空気だけを燃料電池に供給して約3分間発電した。炭酸ガスを切断すると、各ブロックの電圧は急激に低下したが、そのまま発電を続けた。次に、再びカソードに炭酸ガスを供給したところ、電圧が

3.2Vに上昇した。この様子を第4図に記号O₁の矢印で示す。矢印の位置が、上記処置をしたことを表わしている。次に、電流密度150mA/cm²で発電を続け、ブロックの電圧が低下したときに同じ操作を2回くり返した。この点を第4図に矢印O₂、O₃で示す。いずれの場合も電圧は回復して高くなつたが、約3.7Vまでの上昇であつた。

そこで、次に実施例(2)で示したと同様にカソードに供給する炭酸ガスのみを切断して、約3分間発電を続け、再び炭酸ガスを供給したところ、第4図に矢印C₄で示したように、ブロックの電圧が4V以上になつた。

〔発明の効果〕

本発明によれば、第2～4図に示したように、燃料電池の性能を高くすることができるとともに、性能が低下してきたものを元の高い性能に回復することができる。このように、アノード及びカソードに供給する反応ガスの一部を切断して発電を短時間続け、再び反応ガスを供給すると燃料電池

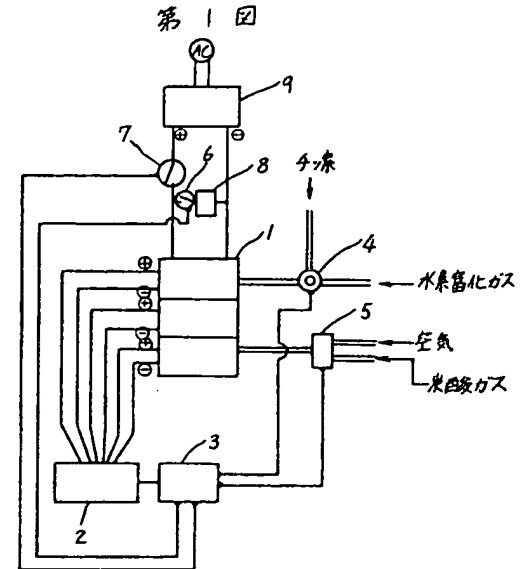
の性能が向上する理由については明らかでないが、電位変化によつて電極の電解質によるぬれ性に変化すること、あるいは電極の反応面の活性化が図れること、などが考えられる。いずれにしても、本発明を用いることによつて、燃料電池の性能を大幅に向上することができるとともに、燃料電池の長寿命化を図ることができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の概要を示す系統図の1例、第2図、第3図、及び第4図は本発明を用いた燃料電池の性能を示した図である。

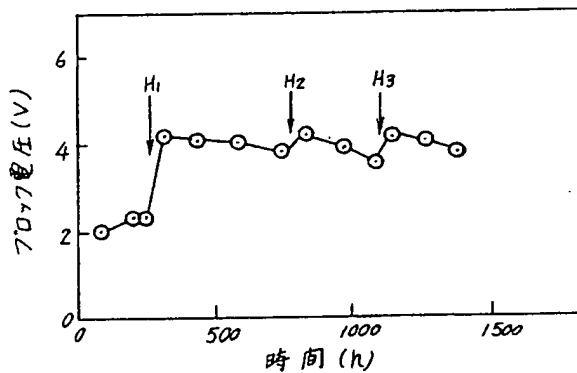
1…燃料電池本体、2…電圧検知部、3…コントローラ、4…アノードガス切換器、5…カソードガス切換器、6…負荷回路スイッチ、7…主負荷スイッチ、8…負荷、9…インバータ。

代理人 弁理士 小川勝男

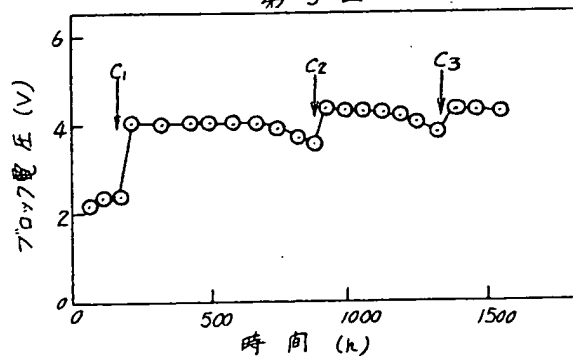


- 1…燃料電池本体
- 2…電圧検知部
- 3…コントローラ
- 4…アノードガス切換器
- 5…カソードガス切換器
- 6…負荷回路スイッチ
- 7…主負荷スイッチ
- 8…負荷
- 9…インバータ

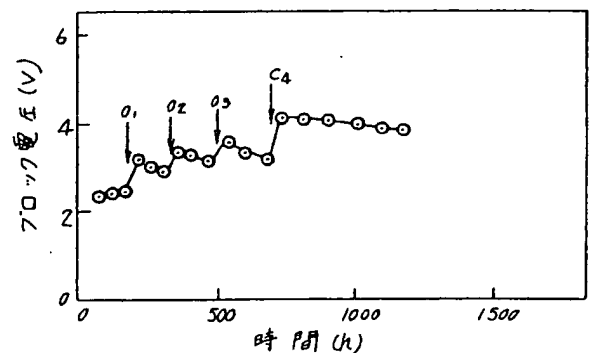
第2図



第3図



第4図



第1頁の続き

⑬発明者	岩 瀬	嘉 男	茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研 究所内
⑭発明者	三 次	浩 一	茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研 究所内
⑮発明者	加 茂	友 一	茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研 究所内